



#4

Attorney Docket No.: 01435.0130
Customer Number 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Jean-Marie BASSET et al.)
) Group Art Unit: 1764
Serial No.: 10/040,495)
) Examiner: Not Yet Assigned
Filed: January 9, 2002)
)
For: **PROCESS FOR MANUFACTURING**)
ALKANES WITH METHANE)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY


Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 99-09125, filed July 9, 1999, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

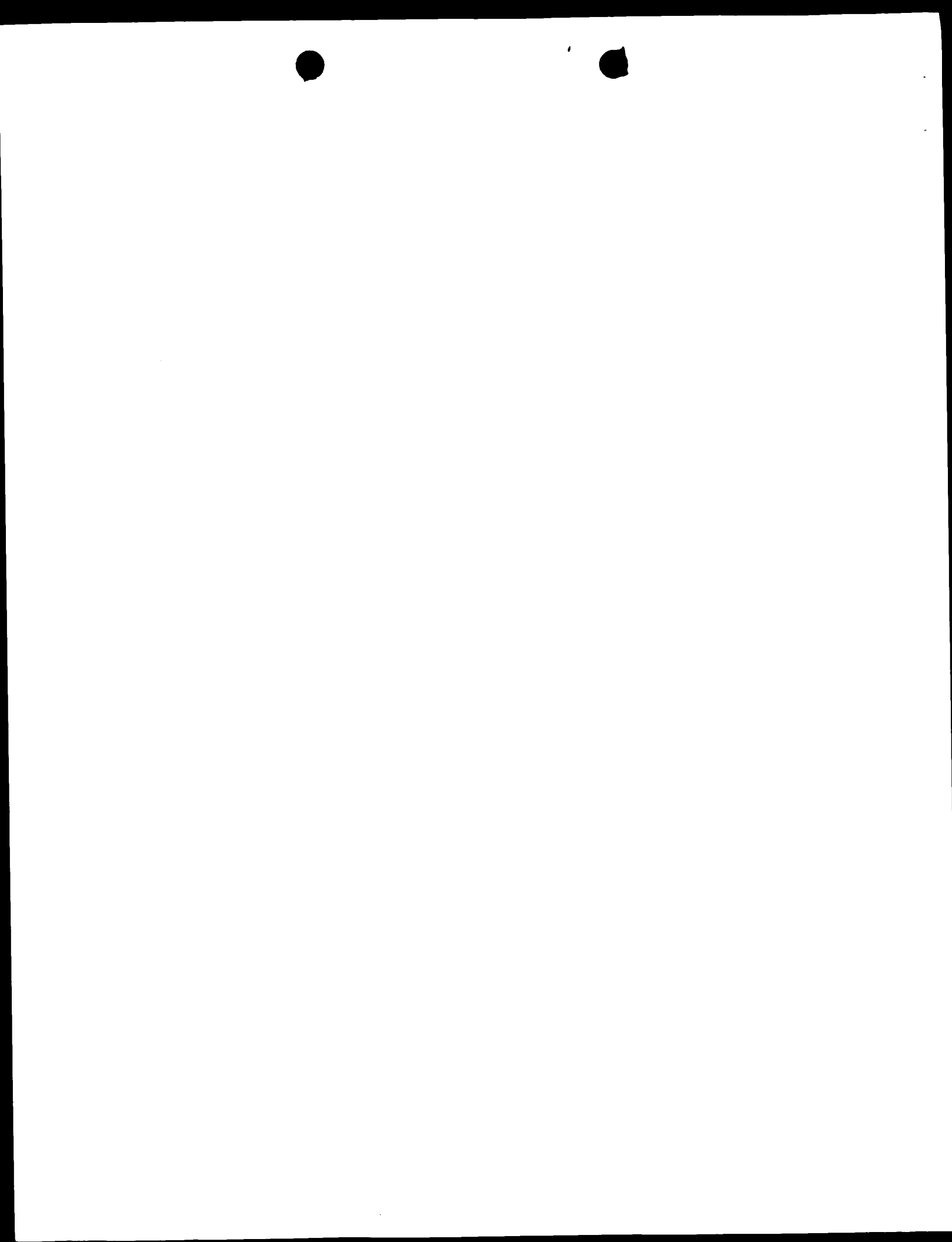
Dated: April 24, 2002

By: 
Ernest F. Chapman
Reg. No. 25,961

EFC/FPD/sci
Enclosure

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com





9227/B 369-

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

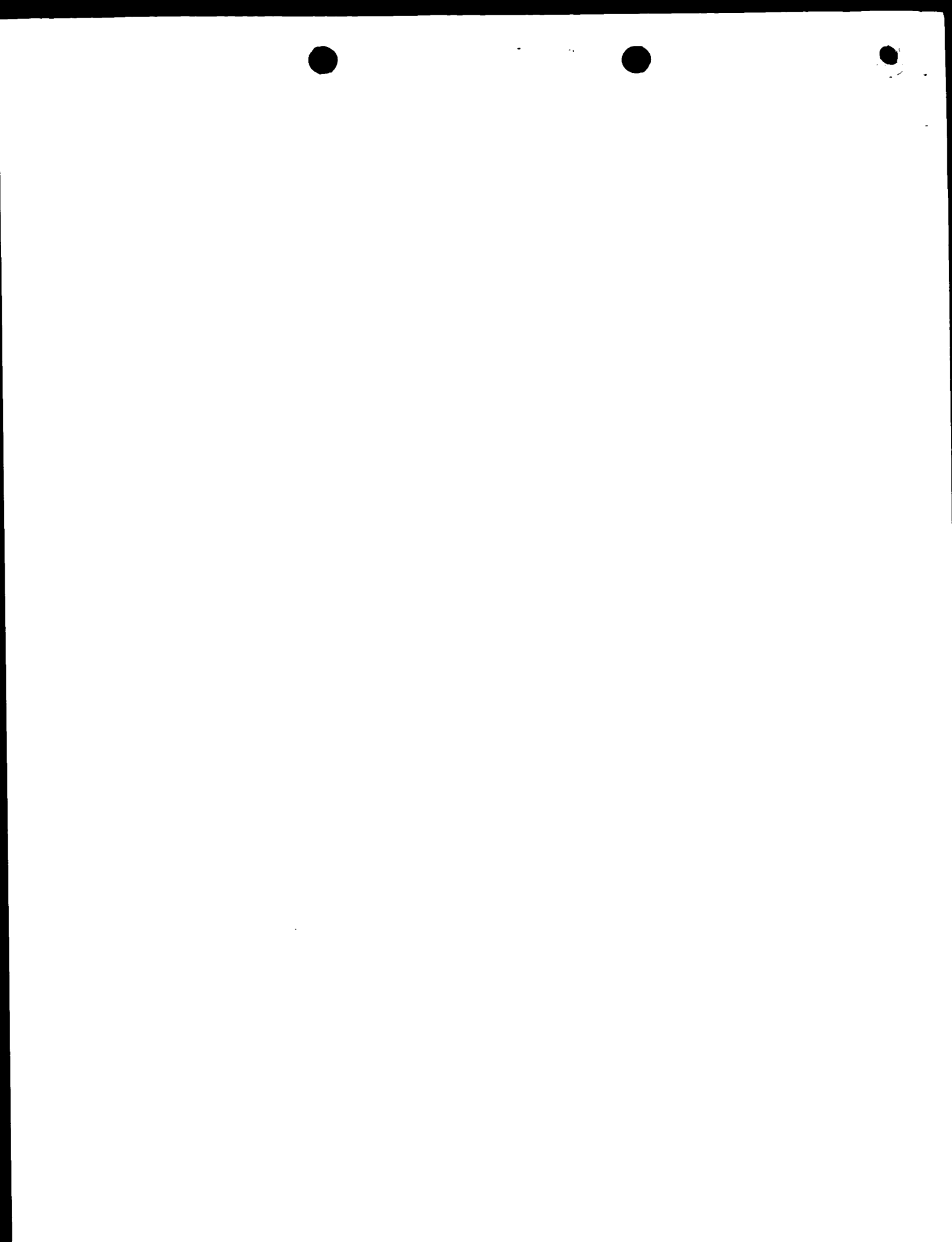
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **26 AOUT 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

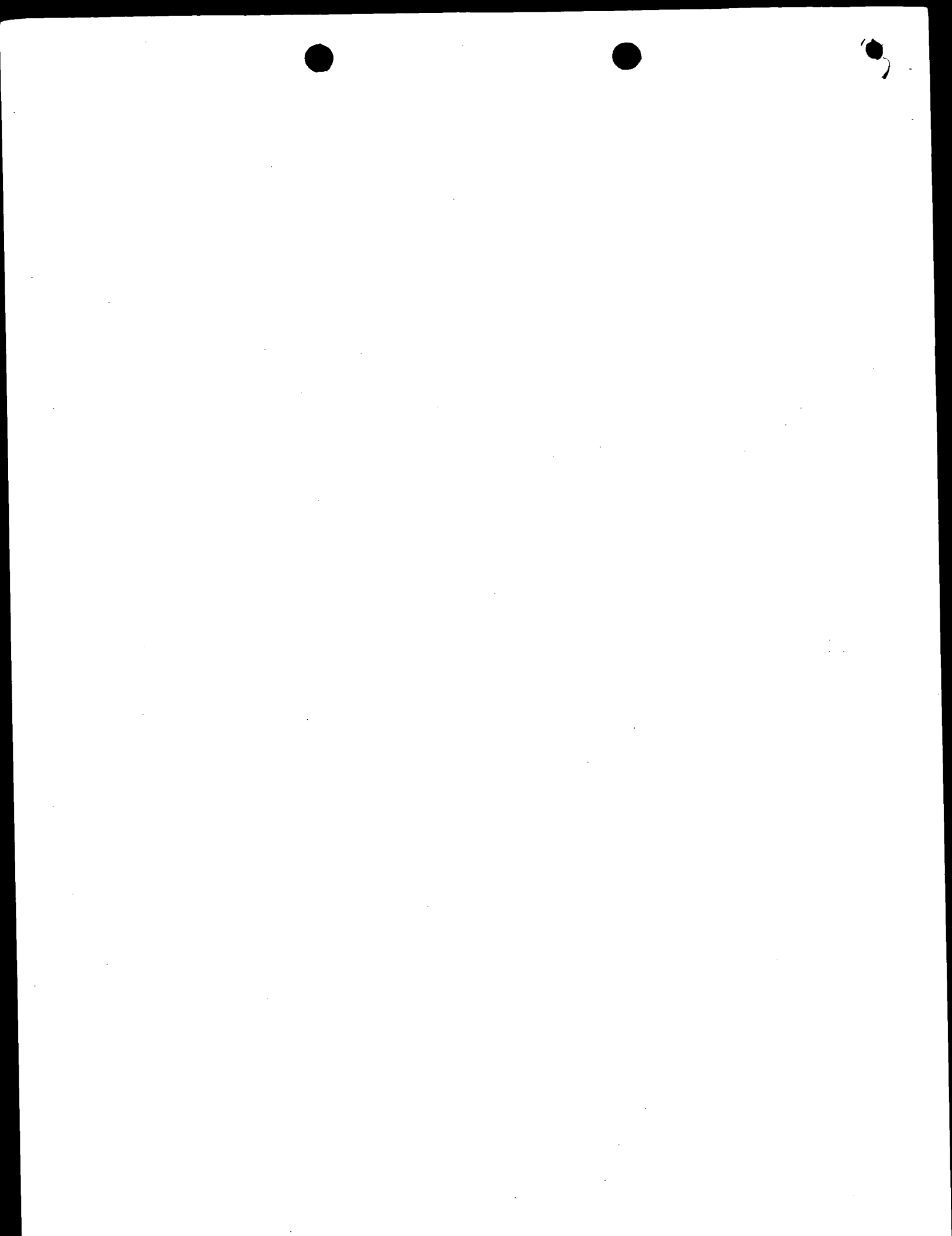
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540d W/170299

DATE DE REMISE DES PIÈCES 9 - JUL. 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 06 JUL 1999 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT MA 9909125 DATE DE DÉPÔT 09 JUL. 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BP Chemicals S.N.C. (LPID/CRT) Sce Propriété Industrielle Attn: D. LASSALLE BP N° 6 13117 Lavéra n° du pouvoir permanent : 06.07.1990 références du correspondant : 9227/B 369 téléphone : 0442427294									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non									
Titre de l'invention (200 caractères maximum) PROCÉDE DE FABRICATION D'ALCANES A PARTIR DE METHANE											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3 . 5 . 1 . 6 . 7 . 0 . 8 . 2 . 3 Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination BP CHEMICALS		code APE-NAF 2 . 4 . 1 . G Forme juridique S.N.C.									
Nationalité (s) FRANCAISE		Adresse (s) complète (s) 8, rue des Gémeaux Cergy SAINT Christophe 95866 CERGY PONTOISE Cedex									
Adresse (s) complète (s) 8, rue des Gémeaux Cergy SAINT Christophe 95866 CERGY PONTOISE Cedex		Pays FRANCE									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU Taux DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) <i>Lassalle</i>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION <i>A. Martel</i> SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI <i>J</i>									



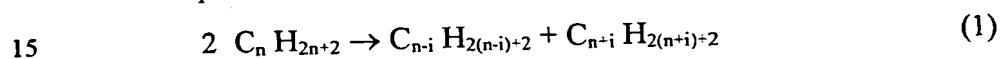
La présente invention concerne un procédé de fabrication d'alcanes par une réaction catalytique mettant en oeuvre du méthane avec au moins un autre alcane.

Les alcanes tels que le méthane sont généralement des produits difficiles à mettre en oeuvre en raison de leur inertie chimique. Il est néanmoins connu de transformer des alcanes en d'autres alcanes. On connaît par exemple des réactions d'hydrogénolyse qui consistent en des réactions de scission ou d'ouverture d'une liaison carbone-carbone par de l'hydrogène. On connaît aussi des réactions d'isomérisation qui transforment un alcane en l'un de ses isomères, par exemple le n-butane en isobutane. Toutes ces réactions sont généralement réalisées à des températures relativement élevées et en présence de catalyseurs à base de métaux, notamment de métaux de transition, sous forme massique ou sous forme de films ou encore sous forme de particules métalliques déposées sur des supports minéraux essentiellement à base d'oxyde métallique ou réfractaire. Ainsi par exemple, le catalyseur peut être de type noir de nickel, Ni/SiO₂, noir de platine, Pt/SiO₂, Pd/Al₂O₃, ou de film de tungstène ou de rhodium éventuellement mélangé avec du cuivre, de l'étain ou de l'argent. Avec certains catalyseurs métalliques, on a pu observer simultanément des réactions d'homologation d'alcanes qui consistent en des réactions transformant des alcanes en des alcanes homologues supérieurs. Cependant les réactions d'homologation d'alcanes restent généralement très minoritaires par rapport aux réactions d'hydrogénolyse ou d'isomérisation et leurs performances sont très faibles.

Pourtant, il demeure qu'un procédé de transformation d'alcane en l'un de ses homologues constituerait un moyen de valorisation de ces alcanes, en particulier du méthane. On sait qu'en règle générale les alcanes de bas poids moléculaire sont peu

valorisables dans la chimie ou la pétrochimie, autrement que comme comburants, alors que les alcanes plus lourds ont souvent un intérêt commercial plus grand, comme par exemple accroître l'indice d'octane des carburants, ou encore engager ces alcanes plus lourds dans des réactions de craquage ou vapocraquage thermique ou thermocatalytique pour fabriquer par exemple des oléfines ou des diènes.

Dans ce sens, la demande de brevet PCT/FR 97/01266 décrit un procédé de métathèse d'alcanes. Une métathèse est une réaction de double décomposition de deux composés identiques ou différents qui forme deux nouveaux composés par une double recombinaison. Dans ce cas, on fait réagir au moins un alcane sur lui-même ou plusieurs alcanes entre eux, en présence d'un catalyseur solide comprenant un hydrure métallique greffé et dispersé sur un oxyde solide. Ainsi, la métathèse est réalisée en présence de cet hydrure métallique par scission et recombinaison des liaisons carbone-carbone, transformant un alcane simultanément en ses homologues supérieurs et inférieurs. La réaction peut s'écrire selon l'équation (1) suivante :



où $i = 1, 2, 3, \dots, n-1$ et n peut aller de 2 à 30 et même au-delà.

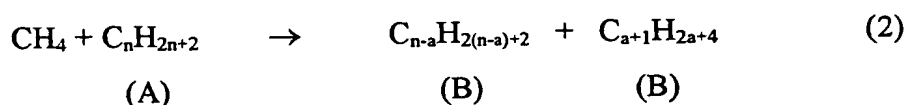
Le catalyseur utilisé est un catalyseur à base d'hydrure métallique et comporte un métal de transition choisi notamment parmi ceux des groupes 5 et 6 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments (tel que défini par IUPAC en 1991 et illustré dans "Hawley's Condensed Chemical Dictionary" 12ème édition, de Richard J. Lewis, Sr., publié par Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1993), comme notamment le tantale, le chrome ou le tungstène. La préparation du catalyseur comporte une étape d'hydrogénation d'un précurseur organométallique comportant un métal de transition et préalablement dispersé et greffé sur un oxyde solide, de telle sorte que le métal de transition est réduit à un degré d'oxydation inférieur à sa valeur maximum, conduisant ainsi à l'hydrure métallique. Cependant, comme dans toute métathèse d'alcanes, notamment réalisée en présence de cet hydrure métallique, on fabrique simultanément des alcanes homologues supérieurs et inférieurs, par des réactions de scission et de recombinaison de liaisons carbone-carbone, mettant en oeuvre des alcanes au moins en C_2 (éthane).

Il a été maintenant trouvé un nouveau procédé de fabrication d'alcanes mettant en oeuvre une réaction résultant d'une mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial en présence d'un catalyseur susceptible de catalyser une métathèse d'alcanes. Le procédé a l'avantage de valoriser le méthane, disponible en grande quantité sur le marché et connu pour être utilisé essentiellement comme combustible. Enfin, le procédé permet de fabriquer directement le produit désiré sans former un grand nombre de sous-produits, et donc d'éviter ou de réduire des opérations longues et coûteuses de séparation et d'isolement du produit désiré.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'alcanes, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'étape principale, une réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A) en présence d'un catalyseur à base d'un métal M susceptible de catalyser une métathèse d'alcanes, réaction conduisant à former au moins un ou deux alcanes finaux (B) ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à celui de l'alcane initial (A) et au moins égal à 2.

Plus particulièrement, on réalise une réaction catalytique résultant de la mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A) en C_n (c'est-à-dire comportant n atomes de carbone), avec n étant égal à au moins 2, de préférence à au moins 3, de sorte que la réaction conduit à former au moins un ou deux alcanes finaux (B) de C_2 à C_n (c'est-à-dire ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à n).

La réaction peut s'écrire selon une ou plusieurs équations (2) suivantes :



équation (2) dans laquelle n est un nombre entier au moins égal à 2, de préférence au moins égal à 3, et a est un nombre entier allant de 1 à n-1

Ainsi, le procédé de l'invention comprend à titre d'étape principale une ou plusieurs réactions résultant de la mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A), réactions dont les mécanismes ne sont pas encore clairement déterminés. Il est en effet particulièrement surprenant de constater que le méthane qui ne contient pas de liaison carbone-carbone, puisse réagir directement ou indirectement avec un autre alcane initial (A) en présence d'un catalyseur susceptible de catalyser une

réaction de métathèse d'alcanes par scission et recombinaison des liaisons carbone-carbone. La réaction mise en oeuvre dans le procédé de la présente invention est réalisée par simple mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A) en présence d'un catalyseur de métathèse d'alcanes et dans des conditions relativement
5 douces, comme décrites un peu plus loin.

L'alcane initial (A) peut être un alcane acyclique, substitué ou non, c'est-à-dire constitué d'une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, mais non fermée. Il peut répondre à la formule générale :



10 dans laquelle n est un nombre entier allant de 2 à 60 ou de 3 à 60, de préférence de 3 à 50, en particulier de 3 à 20.

L'alcane initial (A) peut aussi être un alcane cyclique ou cycloalcane, substitué notamment par une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, par exemple par un radical alkyle. Il peut répondre à la formule générale :



15 dans laquelle n est un nombre entier allant de 5 à 60, de préférence de 5 à 20, en particulier de 5 à 10.

On peut utiliser un ou plusieurs alcanes initiaux (A) tels que ceux décrits
20 précédemment.

Plus particulièrement, l'alcane initial (A) peut être choisi parmi les alcanes de C_3 à C_{10} ou de C_3 à C_{17} , par exemple le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane, l'isopentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane, le n-nonane et le n-décane.

Ainsi par exemple dans le procédé de la présente invention, on peut mettre en
25 contact du méthane avec du propane et former de l'éthane, ou encore mettre en contact du méthane avec du n-butane et former de l'éthane et du propane.

On peut aussi choisir l'alcane initial (A) parmi les paraffines, telles que les n-paraffines, les iso-paraffines et les cyclo-paraffines, par exemple de C_{18} à C_{60} , ou de C_{22} à C_{60} , ou encore de C_{22} à C_{45} .

La mise en contact du méthane avec moins l'alcane initial (A) est réalisée en présence d'un catalyseur à base d'un métal M susceptible de, ou connu pour catalyser une métathèse d'alcanes. Il s'agit en particulier d'un catalyseur qui, s'il était mis en présence d'au moins un alcane par exemple de C_2 à C_{30} , conduirait à une métathèse de l'alcane, telle que représentée par l'équation (1). Il peut s'agir en particulier d'un catalyseur comprenant un hydruure d'un métal M greffé et dispersé sur un support solide, tel qu'un oxyde ou sulfure métallique ou réfractaire. Sans que l'on puisse expliquer en détail le mécanisme catalytique de la réaction principale du procédé de la présente invention, il est probable de concevoir que le catalyseur joue le rôle d'un intermédiaire catalytique. Lorsqu'il est mis en présence du méthane, le catalyseur peut former vraisemblablement un complexe méthyl-métal M qui pourrait être l'espèce catalytiquement active vis-à-vis de l'alcane initial (A).

Le catalyseur comprend par exemple un support solide sur lequel sont greffés et dispersés des atomes métalliques du métal M et qui se trouvent sous forme d'hydruure. Ainsi le catalyseur comporte de préférence un métal M lié à au moins un atome d'hydrogène.

Le métal M peut être choisi parmi les métaux de transition, notamment les métaux des colonnes 3, 4, 5 et 6 du Tableau de Classification Périodique des Eléments cité précédemment, et parmi les lanthanides et les actinides. On peut par exemple choisir le métal parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le cérium, et le néodyme. On préfère un métal choisi parmi les métaux de transition des colonnes 4, 5 et 6 citées précédemment, et notamment parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène. Plus particulièrement on préfère le tantale, le chrome, le vanadium, le niobium, le molybdène ou le tungstène.

Le métal M présent dans le catalyseur sous forme d'hydruure et fixé sur le support solide se trouve généralement à un degré d'oxydation inférieur à sa valeur maximale. Il peut être par exemple à un degré d'oxydation inférieur de 1 ou 2 points à sa valeur maximale. En particulier, le métal peut être dans un état d'insaturation

électronique poussé : sa couche de valence peut présenter un fort déficit en électrons (moins de 16 électrons); dans les cas observés, on se situe aux environs de 10 électrons.

L'hydruire métallique est fixé sur un support solide qui peut être choisi parmi les oxydes ou sulfures. On préfère un support solide, tel qu'un oxyde métallique ou
5 réfractaire, ou un mélange d'oxydes, par exemple la silice, l'alumine, un mélange de silice et d'alumine, les zéolithes, les argiles naturelles, les silicates d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de niobium ou l'oxyde de zirconium. Le support solide peut être un oxyde métallique ou réfractaire modifié par un acide, tel qu'une zirconne sulfatée ou une alumine sulfatée. Le support solide peut aussi être un sulfure
10 métallique tel qu'un sulfure de molybdène ou de tungstène, une alumine sulfurée, ou un oxyde métallique sulfuré. On préfère utiliser un support solide choisi parmi les silices et alumines, notamment poreuses ou non-poreuses, par exemple mésoporeuses ayant des pores de 20 à 200 Å .

Le support solide à base d'oxyde métallique ou réfractaire a l'avantage de
15 présenter à sa surface des atomes d'oxygène susceptibles de faire partie de la sphère de coordination du métal M. Ainsi, le métal M peut être avantageusement lié à un ou, de préférence, à au moins deux groupes fonctionnels du support solide. En l'occurrence, si le support solide est un oxyde métallique ou réfractaire, le métal peut être lié à un ou, de préférence, à au moins deux atomes d'oxygène du support solide. La présence d'une ou,
20 de préférence, d'au moins deux liaisons oxygène-métal confère à l'hydruire métallique une plus grande stabilité, tout en procurant une liaison support-métal forte.

Le catalyseur décrit précédemment peut être préparé de diverses façons. L'un des procédés de préparation peut comprendre les deux étapes suivantes :

- (a) la dispersion et le greffage d'un précurseur organométallique (P) comportant le métal
25 M lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide, puis
- (b) le traitement du produit résultant de l'étape précédente avec de l'hydrogène ou un agent réducteur, capable de former une liaison métal M-hydrogène, en particulier par hydrogénolyse des ligands hydrocarbonés.

Le précurseur organométallique (P) comporte le métal M décrit précédemment, lié à au moins un ligand hydrocarboné. Il peut répondre à la formule générale



dans laquelle M représente le métal du catalyseur, tel que décrit précédemment, R représente un ou plusieurs ligands hydrocarbonés, identiques ou différents, saturés ou non, notamment aliphatiques ou alicycliques, de préférence de C₁ à C₂₀, en particulier de C₁ à C₁₀, et a est un nombre entier égal au degré d'oxydation du métal M.

Le métal M dans le précurseur organométallique (A) peut se trouver à un degré d'oxydation inférieur ou de préférence égal à sa valeur maximale.

Le métal M peut être lié à un ou plusieurs carbones des ligands hydrocarbonés R, par une ou plusieurs liaisons carbone-métal simples, doubles ou triples. Il peut s'agir notamment d'une liaison carbone-métal simple, de type σ : dans ce cas, le ligand hydrocarboné est un radical alkyle, par exemple linéaire ou ramifié. Par radical alkyle, on entend un radical monovalent aliphatique provenant de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène dans la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par exemple un radical méthyle (CH₃-), éthyle (C₂H₅-), propyle (C₂H₅-CH₂-), néopentyle ((CH₃)₃C-CH₂-), allyle (CH₂=CH-CH₂-) ou éthinyle (CH \equiv C-). Le radical alkyle peut être par exemple de formule R-CH₂- où R représente lui-même un radical alkyle linéaire ou ramifié.

Il peut s'agir aussi d'une liaison carbone-métal double, de type π : dans ce cas, le ligand hydrocarboné est un radical alkylidène, par exemple linéaire ou ramifié. Par radical alkylidène, on entend un radical bivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène sur un même carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par exemple un radical méthylidène (CH₂=), éthylidène (CH₃-CH=), propylidène (C₂H₅-CH=), néopentylidène ((CH₃)₃C-CH=) ou allylidène ((CH₂=CH-CH=). Le radical alkylidène peut être par exemple de formule R-CH= où R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié.

La liaison carbone-métal peut également être une liaison triple : dans ce cas, le ligand hydrocarboné est un radical alkylidyne, par exemple linéaire ou ramifié. Par radical

alkylidyne, on entend un radical trivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de trois atomes d'hydrogène sur un même carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par exemple un radical éthylidyne ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv$), propylidyne ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv$), néopentylidyne ($(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv$) ou allylidyne ($\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv$). Le radical

5 alkylidyne peut être par exemple de formule $\text{R-C}\equiv$ où R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié. On préfère avoir parmi les radicaux alkyle, alkylidène et alkylidyne, en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isobutyle, néopentyle, allyle, néopentylidène, allylidène et néopentylidyne.

Le métal M du précurseur organométallique (P) peut être lié à deux ou plusieurs

10 ligands hydrocarbonés identiques ou différents et choisis parmi les radicaux alkyle, alkylidène et alkylidyne. En particulier il peut être lié à au moins un radical alkyle et à au moins un radical alkylidène ou alkylidyne.

La préparation du catalyseur comprend une première étape au cours de laquelle on effectue la dispersion et le greffage du précurseur organométallique (P) sur un

15 support solide, tel que décrit précédemment. Le support qui est de préférence un oxyde métallique ou réfractaire, tel que la silice, est soumis à un traitement thermique qui est notamment capable de réaliser une déshydratation et/ou une déshydroxylation, notamment entre 200 et 1100°C, pendant plusieurs heures, par exemple de 2 à 48 heures, de préférence de 10 à 24 heures. La température maximale du traitement thermique est

20 de préférence inférieure à la température de frittage du support solide. Ainsi pour une silice, on peut réaliser une déshydratation et/ou une déshydroxylation à une température de 200 à 500°C, par exemple de 300 à 500°C, ou bien à une température allant de 500°C à la température de frittage de la silice pour former notamment des ponts siloxane en surface du support.

25 Les opérations de dispersion et de greffage du précurseur organométallique (P) sur le support solide peuvent être réalisées par sublimation ou par mise en contact en milieu liquide ou en solution.

Dans le cas d'une opération de sublimation, le précurseur organométallique (P), utilisé à l'état solide, est chauffé sous vide et dans des conditions de température et de

30 pression assurant sa sublimation et sa migration à l'état de vapeur sur le support. Ce

dernier est de préférence utilisé sous forme pulvérulente, ou sous forme de pastilles. La sublimation est notamment réalisée entre 25 et 300°C, de préférence entre 50 et 150°C sous vide. En particulier, on peut contrôler le greffage du précurseur organométallique (P) sur le support à l'aide d'une analyse par spectroscopie infra-rouge.

5 Dans la méthode qui vient d'être décrite, on peut remplacer la sublimation par une mise en contact et une réaction en milieu liquide ou solvant. Dans ce cas, le précurseur organométallique (P) est de préférence mis en solution dans un solvant organique tel que le pentane ou l'éther. La réaction s'effectue alors par mise en suspension du support, de préférence sous une forme pulvérulente, dans la solution
10 contenant le précurseur organométallique (P), ou encore par toute autre méthode assurant un contact entre le support et le précurseur organométallique (P). La réaction peut être conduite à la température ambiante (20°C), ou plus généralement à une température allant de -80°C à 150°C, sous une atmosphère inerte, par exemple une atmosphère d'azote.

15 On peut éliminer l'excès du précurseur organométallique (P) qui ne s'est pas fixé sur le support, par exemple par lavage ou sublimation inverse.

 La préparation du catalyseur comprend ensuite une deuxième étape au cours de laquelle on met en contact le précurseur organométallique dispersé et greffé sur le support solide, avec de l'hydrogène ou un agent réducteur capable de transformer les
20 atomes du métal M en hydrures métalliques notamment par hydrogénolyse des ligands hydrocarbonés liés au métal. Il s'agit généralement d'une réaction de réduction du métal M fixé sur le support qui a ainsi son degré d'oxydation réduit à une valeur inférieure à sa valeur maximale. La réaction peut se dérouler sous une pression absolue allant de 10^{-3} à 10 MPa, et à une température allant de 25 à 400°C, de préférence de 100 à 300°C. La
25 réaction peut être conduite sur une durée allant de 1 à 24 h, de préférence de 10 à 20 h.

 Le catalyseur peut être préparé par d'autres méthodes, utilisant d'autres précurseurs dans la mesure où ils conduisent à un hydruire métallique du métal M supporté et susceptible de catalyser une métathèse d'alcane.

 Parmi les catalyseurs que l'on préfère, on peut citer les hydrures de tantale, de
30 tungstène ou de chrome, greffés et dispersés sur une silice ou une silice-alumine.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'un catalyseur susceptible de catalyser une métathèse d'alcane, dans une réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A) dans des conditions qui conduisent à la formation d'au moins un ou deux alcanes finaux (B), ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à celui de l'alcane initial (A), mais au moins égal à 2.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en discontinu ou en continu. Il peut être réalisé en phase gazeuse, notamment dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement, ou dans un réacteur à lit fixe ou circulant, le lit étant constitué essentiellement par le catalyseur. Le procédé peut aussi être réalisé en phase liquide, par exemple dans l'alcane initial (A) à l'état liquide, le catalyseur étant mis en suspension dans la phase liquide.

Le procédé peut être réalisé en présence d'un agent inerte, liquide ou gazeux, tel que l'azote, l'hélium ou l'argon.

Le procédé peut être réalisé à une température allant de -30 à $+400^{\circ}\text{C}$, de préférence de 0 à 300°C , en particulier de 20 à 200°C , sous une pression absolue allant de 10^{-3} à 30 MPa, de préférence de 10^{-1} à 20 MPa, en particulier de 10^{-1} à 10 MPa.

Dans le procédé selon l'invention, le méthane et le ou les alcane(s) initial(aux) (A) peuvent être ajoutés au catalyseur séparément et dans n'importe quel ordre, ou simultanément par au moins deux introductions distinctes, ou encore prémélangés et en utilisant une seule introduction. Le méthane et le ou les alcane(s) initial(aux) (A) peuvent être utilisés dans un rapport molaire (méthane : alcane(s) initial(aux)(A)) allant de $0,1 : 1$ à $500 : 1$, de préférence de $1 : 1$ à $200 : 1$, en particulier de $1 : 1$ à $100 : 1$.

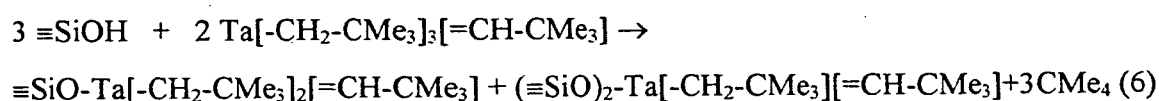
La proportion de catalyseur présent dans le mélange réactionnel constitué par le méthane et le ou les alcane(s) initial(aux) (A) peut être telle que le rapport molaire du méthane au métal M du catalyseur est de $10 : 1$ à $10^5 : 1$, de préférence de $50 : 1$ à $10^4 : 1$, en particulier de $50 : 1$ à $10^3 : 1$.

Les exemples qui suivent, illustrent la présente invention.

Exemple 1 : préparation d'un catalyseur à base d'hydruure de tantale supporté :

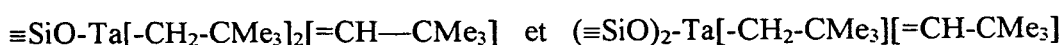
La préparation d'un catalyseur à base d'hydruure de tantale supporté $[Ta]_s-H$ est réalisée de la façon suivante : dans un réacteur en verre, le tris(néopentyl) néopentylidènetantale de formule générale $Ta[-CH_2-CMe_3]_3[=CH-CMe_3]$ (dans laquelle

5 Me représente le radical méthyle) est sublimé à $80^\circ C$ sur une silice préalablement déshydroxylée à $500^\circ C$, puis est greffé par une réaction à $25^\circ C$ avec les groupes hydroxyle de surface de la silice, réaction qui répond à l'équation (6) suivante :



10

Le mélange des composés néopentyl-néopentylidène tantale ainsi obtenus, dispersés et greffés sur silice :



est ensuite traité sous hydrogène à la pression atmosphérique à $150^\circ C$, pendant 15h, de

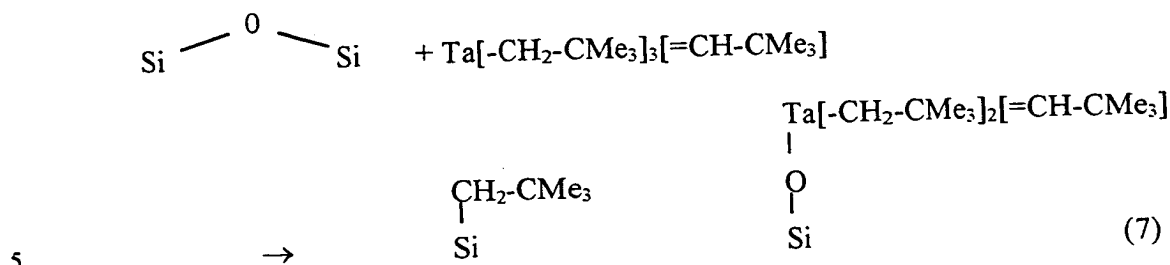
15 façon à former les espèces hydruures de tantale supportées, par hydrogénolyse des ligands néopentyle et néopentylidène.

Exemple 2 : préparation d'un catalyseur à base d'hydruure de tantale supporté.

La préparation d'un catalyseur à base d'hydruure de tantale supporté $[Ta]_s-H$ est réalisée

20 de la façon suivante : une silice est préalablement déshydroxylée à une température de $500^\circ C$, puis à $1100^\circ C$ de façon à faire apparaître en surface des ponts siloxane plus ou moins tendus issus de la condensation des groupes hydroxyle; le tris (néopentyl) néopentylidène tantale de formule générale $Ta[-CH_2-CMe_3]_3[=CH-CMe_3]$ est sublimé à $80^\circ C$ et réagit avec les groupes hydroxyle résiduels et les ponts siloxane selon l'équation

25 (7) suivante :



Le passage des composés néopentyl-néopentylidène tantale dispersés et greffés sur silice aux hydrures de tantale supportés se fait comme à l'Exemple 1, par traitement sous hydrogène.

10 **Exemple 3 : préparation d'un catalyseur à base d'hydruire de tungstène supporté.**

La préparation d'un catalyseur à base d'hydruire de tungstène supporté $[\text{W}]_s\text{-H}$ est réalisée de la façon suivante : dans un réacteur en verre, le tris(néopentyl)néopentylidyne tungstène de formule générale $\text{W}[-\text{CH}_2-\text{CMe}_3]_3[=\text{C}-\text{CMe}_3]$ est sublimé à 80°C sur une silice préalablement déshydroxylée à 500°C, puis est greffé par une réaction à 25°C avec les groupes hydroxyle de surface de la silice. Le mélange des composés du tungstène ainsi obtenus et supportés est ensuite traité sous hydrogène à la pression atmosphérique, à 150°C, pendant 15 h, de façon à former les espèces hydrures supportées, par hydrogénolyse des ligands néopentyl et néopentylidyne.

20 **Exemple 4 : réaction du méthane avec l'éthane**

On utilise le catalyseur hydruire de tantale supporté sur la silice $[\text{Ta}]_s\text{-H}$ (50 mg; teneur pondérale en tantale = 4,89% Ta/SiO₂; c'est-à-dire 14 micromoles de tantale) préparé à l'Exemple 1.

Un réacteur d'une capacité de 0,28 l contenant le catalyseur cité ci-dessus est mis sous vide, puis est rempli d'un mélange de méthane marqué en C¹³ et d'éthane (C₂) (non marqué) avec les pressions partielles (pp) suivantes :

- pp méthane (marqué au C¹³) = 64,5 kPa
- pp éthane = 1,2 kPa

et est chauffé à 165°C en régime statique. Dans ces conditions, on mesure au cours du temps les produits de la réaction qui sont analysés par chromatographie en phase gazeuse éventuellement couplée avec une spectrométrie de masse. Le Tableau 1 rassemble les résultats.

5 Tableau 1 : résultats de la réaction entre le méthane marqué au C¹³ et l'éthane (C₂)

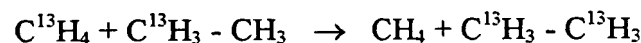
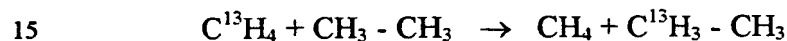
temps (h)	% C ₂	% C ₂ *	% C ₂ **	rapport molaire entre le C ¹³ incorporé dans l'éthane et le tantale
1,5	94	6	-	0,47
12	90	10	-	0,73
36	87	13	-	0,88
60	80	20	-	1,13
120	67	28	5	1,99

% C₂ : pourcentage molaire d'éthane non-marqué au C¹³ par rapport à l'éthane total;

10 % C₂* : pourcentage molaire d'éthane mono-marqué au C¹³ (C¹³H₃- CH₃) par rapport à l'éthane total;

% C₂** : pourcentage molaire d'éthane bimarqué au C¹³ (C¹³H₃ - C¹³H₃) par rapport à l'éthane total.

Les réactions engagées dans cet exemple à titre d'étape principale sont les suivantes :



On observe d'après le Tableau 1 que le carbone 13 du méthane s'incorpore progressivement dans la molécule d'éthane qui devient d'abord mono-marqué, puis bi-marqué, montrant par là une réaction entre le méthane et l'éthane.

20 A côté de cette étape principale, d'autres réactions se développent en parallèle par des réactions de métathèse classiques sur l'éthane marqué ou non, selon les équations (1), pour former notamment du propane notamment marqué au C¹³.

Exemple 5 : réaction du méthane avec l'éthane

On opère exactement comme à l'Exemple 4, excepté le fait qu'on utilise le catalyseur préparé à l'Exemple 2 (40 mg; teneur pondérale en tantale = 4,89% Ta/SiO₂)

5 On observe une formation progressive d'éthane mono-marqué au C¹³, puis bi-marqué au C¹³, comme dans l'exemple 4.

Exemple 6 : réaction du méthane avec l'éthane.

On opère exactement comme à l'Exemple 4, excepté le fait qu'on utilise le catalyseur préparé à l'Exemple 3 (53 mg ; teneur pondérale en tungstène = 4,96%

10 W/SiO₂).

On observe une formation progressive d'éthane mono-, puis bi-marqué au C¹³, comme à l'exemple 4.

Exemple 7 : réaction du méthane avec le propane.

15 On opère exactement comme à l'exemple 4, excepté le fait qu'on remplace l'éthane par le propane

On observe qu'à titre d'étape principale, il se forme de l'éthane progressivement marqué au C¹³. A côté de cela, d'autres alcanes supérieurs se forment progressivement par des réactions selon l'équation (1).

20

Exemple 8 : réaction du méthane avec le n-butane

On opère exactement comme à l'exemple 4, excepté le fait qu'on remplace l'éthane par du n-butane.

25 On observe qu'à titre d'étape principale, il se forme simultanément de l'éthane et du propane, progressivement marqués au C¹³. D'autres alcanes supérieurs apparaissent par des réactions selon l'équation (1).

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication d'alcanes, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'étape principale, une réaction résultant d'une mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A) en présence d'un catalyseur à base d'un métal M susceptible de catalyser une métathèse d'alcanes, réaction conduisant à former au moins un ou deux alcanes finaux (B) ayant un nombre d'atomes de carbone
- 10 inférieur ou égal à celui de l'alcane initial (A) et au moins égal à 2.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) est choisi parmi les alcanes acycliques substitués ou non, et les alcanes cycliques substitués.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) répond à la formule générale
- $$C_nH_{2n+2}$$
- dans laquelle n est un nombre entier allant de 2 à 60.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) est un cycloalcane substitué et répondant à la formule générale
- $$C_nH_{2n}$$
- dans laquelle n est un nombre entier allant de 5 à 60.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) est choisi parmi le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane, l'isopentane, le n-hexane, le n-octane, le n-nonane et le n-décane.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) est choisi parmi les alcanes de C_3 à C_{17} .
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alcane initial (A) est choisi parmi les paraffines de C_{18} à C_{60} .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un hydruure d'un métal M, greffé et dispersé sur un support solide.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le métal M est choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides et les actinides.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le métal M est choisi parmi le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène et le tungstène.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le métal M est à un degré d'oxydation inférieur à sa valeur maximale.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le support solide est choisi parmi les oxydes métalliques ou réfractaires.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le métal M est lié à un ou, de préférence, à au moins deux atomes d'oxygène du support solide.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que le catalyseur est préparé en deux étapes :
 - (a) par dispersion et greffage d'un précurseur organométallique (P) comportant le métal M lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide, puis

(b) par traitement du produit solide résultant de l'étape précédente avec de l'hydrogène ou un agent réducteur capable de former une liaison métal M-hydrogène.

- 5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins l'autre alcane initial (A) est réalisée à une température de -30 à $+400^{\circ}\text{C}$, sous une pression absolue de 10^{-3} à 30 MPa.
- 10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins l'autre alcane initial (A) est réalisée en phase gazeuse, dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement, ou dans un réacteur à lit fixe ou circulant, le lit étant constitué essentiellement par le catalyseur.
- 15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins l'autre alcane initial (A) est réalisée en phase liquide, le catalyseur étant mis en suspension dans la phase liquide.
- 20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le méthane et le ou les alcane(s) initial(aux) (A) sont utilisés dans un rapport molaire (méthane : alcane(s) initial(aux) (A)) allant de $0,1 : 1$ à $500 : 1$
- 25 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le catalyseur est présent dans le mélange réactionnel constitué par le méthane et au moins l'autre alcane initial (A) en une proportion telle que le rapport molaire du méthane au métal M du catalyseur est de $10 : 1$ à $10^5 : 1$

- 5 20. Utilisation d'un catalyseur susceptible de catalyser une métathèse d'alcanes, dans une réaction résultant de la mise en contact du méthane avec au moins un autre alcane initial (A), dans des conditions conduisant à former au moins un ou deux alcanes finaux (B) ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à celui de l'alcane initial(A) et au moins égal à 2.

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.
1300 I Street, N.W.
Washington, D.C. 20005

SERIAL NO: 10/040, 495
DOCKET NO: 01435. 0130